

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275843

(43)Date of publication of application : 06.10.2000 10/6/00

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-083605

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1999

(72)Inventor : FUJISHIMA HIROAKI

KAMIYA YASUNORI

ARAKI KO

## (54) CHEMICALLY AMPLIFIABLE POSITIVE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the chemically amplified positive resist composition enhanced in adhesiveness to a substrate and dry etching resistance and improved in sensitivity and resolution.

SOLUTION: The chemically amplified positive resist composition contains a polymer having 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization units and polymerization units each having an acid-instable group, and itself being insoluble or hardly soluble in alkali but solubilizable in alkali, when the above acid-instable groups are cleft, and an acid generating agent. This polymer may have other units of monomer, such as 3-hydroxy-1-adamantyl (meth)acrylate,  $\alpha$ -(meth) acryloyloxy- $\gamma$ -butyrolactone (this lactone being optionally substituted by alkyl group) or maleic anhydride.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the chemistry amplification type positive-resist constituent used for micro processing of a semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithography process which used the resist constituent is usually adopted as micro processing of a semiconductor, and it sets to lithography, and is Rayleigh. (Rayleigh) It is so possible that exposure wavelength is theoretically short so that it may be expressed with the formula of a diffraction limitation to raise resolution. The exposure light source for lithography used for manufacture of a semiconductor serves as g line with a wavelength of 436nm, i line with a wavelength of 365nm, and a KrF excimer laser with a wavelength of 248nm to short wavelength every year, promising \*\* of the ArF excimer laser with a wavelength of 193nm is carried out as the exposure light source of the next generation, and this resist for ArF excimer laser exposure is being put in practical use partly.

[0003] The time when the lens used for an ArF excimer laser exposure machine is \*\*(ed) by ArF excimer laser light since the life is short compared with the thing for the conventional exposure light sources has a desirable thing short as much as possible. For that purpose, since it is necessary to raise the sensitivity of a resist, the catalysis of the acid generated by exposure is used and the so-called chemistry amplification type resist containing the resin which has the basis which \*\*\*\* with the acid is used.

[0004] In order for the resin used for the resist for ArF excimer laser exposure not to have a ring in order to secure the permeability of a resist, and to give dry etching resistance, it is known that what has an alicyclic ring instead of a ring is good. It is D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and 387-398 (1996) as such a resin until now. Various kinds of resins which are indicated are known. However, conventionally, by the well-known resin, when especially the polarity is insufficient, there is a problem of being easy to cause the adhesive insufficient shell at the time of development and development peeling.

[0005] S. Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and 475-487 (1996) Publication number When the polymer or copolymer of methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl is used for 9 No. -73173 official report as a resin of a chemistry amplification type resist, while 2-methyl-2-adamantyl \*\*\*\* by operation of an acid and acts on a positive type. It is reported that high dry etching resistance, a high definition, and the good adhesive property to a substrate are acquired. Moreover, publication number It is reported to 10 No. -274852 official report by using for a part of polymerization unit what has a butyrolactone residue as a resin which constitutes a chemistry amplification type resist constituent that the adhesive property to a substrate is improved.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By using previously what has the polymerization unit of acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamantyl, and the polymerization unit of a maleic anhydride as a resin of a chemistry amplification type positive-resist constituent, this invention persons find out that the

adhesive property to a substrate is improved, and are Japanese Patent Application No. Patent application is carried out as No. 191559 [ ten to ]. Moreover, by using separately the resin which has the polymerization unit of acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamantyl, and the polymerization unit of methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, it finds out that the adhesive property to a substrate is similarly improved, and is Japanese Patent Application No. Patent application is carried out as No. 240143 [ ten to ]. Then, the aforementioned publication number The resin which has the gamma-butyrolactone residue indicated by 10 No. -274852 official report, The above-mentioned Japanese Patent Application No. No. 191559 [ ten to ], or Japanese Patent Application No. The result which repeated research further based on the chemistry amplification type positive-resist constituent using the resin which has the polymerization unit of the adamantane system indicated by No. 240143 [ ten to ], While the resin which has a certain kind of polar high polymerization unit was effective in the adhesive improvement to a substrate, it found out being sensitivity, being resolution, and that it was especially effective also in improvement of sensitivity, and completed this invention.

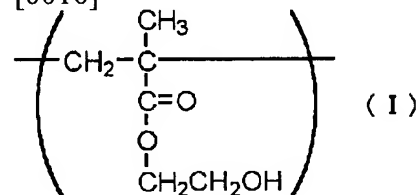
[0007] Therefore, the purpose of this invention is the chemistry amplification type positive-resist constituent which contained the resinous principle and the acid generator and fitted excimer laser lithography, such as ArF and KrF, and it is to offer that by which sensitivity and resolution were also improved while excelling in the adhesive property to a substrate, or dry etching resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit and acid of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, and although it is insoluble or refractory to alkali in itself, after an unstable basis \*\*\*\* in the above-mentioned acid by operation of an acid, the chemistry amplification type positive-resist constituent which comes to contain the resin used as alkali soluble and an acid generator is offered.

[0009] The polymerization unit of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl here means the unit in which the double bond of the methacrylic-acid portion in methacrylic-acid 2-hydroxyethyl opens, and is formed, and it is specifically shown by the lower formula (I).

[0010]



[0011]

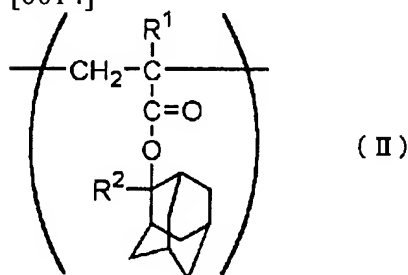
[Embodiments of the Invention] By existence of the hydroxyl group this unit of whose the resin which constitutes the resist constituent of this invention has the polymerization unit of the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl shown by the aforementioned formula (I), and is a polar substituent, an adhesive property with a substrate is secured and it contributes to improvement in the resolution of a resist, or improvement in dry etching resistance.

[0012] Although the resin which has the polymerization unit of the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl shown by the aforementioned formula (I) by performing a polymerization as one monomer in methacrylic-acid 2-hydroxyethyl is obtained, the resin specified by this invention has the polymerization unit which has an unstable basis in an acid with this polymerization unit. Although the resin for chemistry amplification type positive resists is generally insoluble or refractory to alkali in itself, a part of bases can \*\*\*\* by operation of an acid, after \*\*\*\* can serve as alkali fusibility, and bases unstable in the acid in this invention can also be various kinds of things known from the former in this way. In an acid, specifically as an unstable basis The various ester of a carboxylic acid For example, the alkyl ester represented by tert-butyl ester, Methoxymethyl ester, an ethoxy methyl ester, 1-ethoxy ethyl ester, 1-isobutoxy ethyl ester, 1-isopropoxy ethyl ester, 1-ethoxy propyl ester, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl ester, 1-(2-acetoxyethoxy)ethyl ester, 1-[2-(1-adamantyloxy) ethoxy] ethyl ester, 1-[2-(1-adamantane

carbonyloxy) ethoxy] ethyl ester, Alicyclic ester like tetrahydro-2-furil ester and acetal type ester like tetrahydro-2-pyranyl ester, isobornyl ester, and 2-alkyl-2-adamantyl ester etc. is mentioned. An acrylic thing like a methacrylic ester or an acrylic ester (meta) is sufficient as the monomer led to the polymerization unit which has such a carboxylate, and what the carboxylate machine combined with the alicyclic monomer is sufficient as it like a norbornene carboxylate, a tricyclo decene carboxylate, and a tetracyclo decene carboxylate.

[0013] Also in the polymerization unit which has an unstable basis in these acids, the alicyclic ester of an acrylic acid or a methacrylic acid, especially (meta) the polymerization unit of acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl are advantageous in combination with the polymerization unit of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl. The double bond of the acrylic-acid portion in acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl or methacrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl (meta) opens, and is formed, and this polymerization unit can specifically be expressed with a lower formula (II).

[0014]



[0015] The inside of a formula, and R1 Hydrogen or a methyl is expressed and it is R2. An alkyl is expressed.

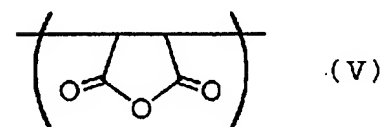
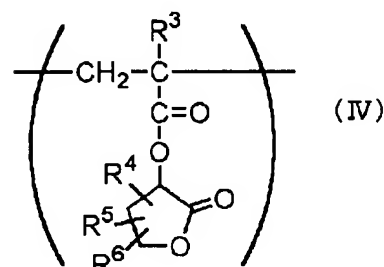
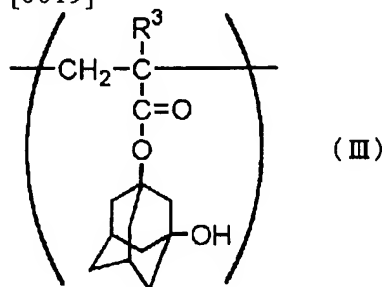
[0016] The polymerization unit of the acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl shown by the formula (II) (meta) is advantageously adopted again from contributing also to improvement in the dry etching resistance of a resist, or improvement in resolution. The inside of a formula (II), and R2 Although it is advantageous that it can be about one to six carbon number, and is usually a straight chain as for the alkyl expressed, in the case of three or more carbon numbers, you may branch. Concrete R2 If it carries out, a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, etc. are mentioned. Especially, it is R3. What is a methyl or ethyl is advantageous to the adhesive property of a resist and a substrate, or improvement in resolution, and what is especially ethyl is advantageous. The acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamantyl for leading to the unit of a formula (II) can usually be manufactured by the reaction with 2-alkyl-2-ADAMANTA Norian or its metal salt, acrylic-acid halide, or methacrylic-acid halide.

[0017] The resin which has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit and acid of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl which are used by this invention can be manufactured by performing copolymerization by making into an indispensable monomer methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and the monomer which has an unstable basis in an acid. What is necessary is just to use acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl or methacrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl as a monomer which has an unstable basis in an acid, when it is the polymerization unit of the acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl the polymerization unit which has an unstable basis in an acid is indicated to be by the aforementioned formula (II) (meta).

[0018] Moreover, this resin can also have other polymerization units if needed. For example, it is effective to make the polymerization unit of acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl, the polymerization unit of the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be replaced by the alkyl, the polymerization unit of a maleic anhydride, etc. exist. With the polymerization unit of acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl here (meta) The unit in which the double bond of the acrylic-acid portion in acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl or methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl (meta) opens, and is formed is meant. With the polymerization unit of the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone by which the lactone ring may be replaced by the alkyl The unit in which it did not replace, or the double bond of the acrylic-acid portion in the alpha-(meta) AKURIRO

xyloxy-gamma-butyrolactone (meta) by which the lactone ring was replaced by the alkyl opens, and is formed is meant. The polymerization unit of a maleic anhydride means the unit in which the double bond of a maleic anhydride opens and is formed, and it can express with lower formula (III) - (V), respectively.

[0019]



[0020] Formula (III) And the inside of (IV) and R<sup>3</sup> Hydrogen or a methyl is expressed and it is R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>. Hydrogen or an alkyl is expressed independently mutually.

[0021] Formula (III) The polymerization unit of the acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl shown (meta), The polymerization unit of the maleic anhydride shown by the polymerization unit and formula (V) of the alpha-(meta) AKURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV) All have high polarity, and since the adhesive property to the substrate of the resist which contains it by making those either exist in a resin improves, it contributes to the adhesive improvement to the substrate of a resist much more effectively in combination with the polymerization unit of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl. Furthermore, the polymerization unit of the alpha-(meta) AKURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV) contributes also to improvement in the resolution of a resist.

[0022] The inside of a formula (IV), R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> And R<sup>6</sup> It is hydrogen or an alkyl, and this alkyl can be about one to six carbon number, and when it is three or more carbon numbers, it may branch also by the straight chain, respectively. R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> And R<sup>6</sup> A methyl, ethyl, a propyl, butyl, etc. are mentioned as a concrete example of an alkyl expressed. As a monomer for leading per polymerization of the alpha-(meta) AKURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV) For example, alpha-AKURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone, alpha-AKURIRO xyloxy - beta and beta-dimethyl-gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO xyloxy - beta and beta-dimethyl-gamma-butyrolactone, alpha-AKURIRO xyloxy-alpha-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-meta-KURIRO xyloxy-alpha-methyl-gamma-butyrolactone, etc. are mentioned.

[0023] It adds to the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit and acid of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl. Formula (III) The polymerization unit of the acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl shown (meta), When making the polymerization unit of the maleic anhydride shown by the polymerization unit and/or formula (V) of the alpha-(meta) AKURIRO xyloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV) exist With the monomer (for example, acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamantyl) which has an unstable basis in methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and an acid (Meta)

What is necessary is just to carry out copolymerization of the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone and/or the maleic anhydride by which acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl and the lactone ring may be replaced by the alkyl. moreover, apart from the polymerization unit of these formulas (III), a formula (IV), and/or a formula (V), or these, it is the range which does not spoil the effect of this invention, and other polymerization units, for example, the polymerization unit which has the carboxylic-acid machine which is isolation, can also be contained

[0024] Although the resin used by this invention is changed according to the kind of radiation for patterning exposure, the kind of basis unstable in an acid, etc., it is desirable to contain the polymerization unit which has an unstable basis in an acid in [ 30-80 mol ] % generally. And when adopting the polymerization unit of the acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl of the polymerization unit which has an unstable basis in an acid which presupposes a part at least and is shown by the formula (II) (meta), as for the polymerization unit of this (meta) acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl, it is advantageous to carry out to more than 20 mol % among the whole resin.

[0025] the polymerization unit of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl exists in a resin in more than 10 mol % and not more than 70 mol % -- desirable -- further -- more than 20 mol % and less than [ 50 mol % ] - - existing is more desirable therefore, the duality of the polymerization unit of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, and the polymerization unit which has an unstable basis in an acid -- when considering as a system resin, it is advantageous to use the monomer which the 20-70-mol range of is % about methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, and has an unstable basis in an acid in [ 30-80 mol ] %, and to carry out copolymerization of both

[0026] On the other hand, it is a formula (III). When making the polymerization unit of the maleic anhydride shown by the polymerization unit of the acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl shown (meta), the polymerization unit of the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV), and/or the formula (V) exist, those sum totals of making it more than 5 mol % and become more than 10 mol % especially in a resin are desirable. The polymerization unit of these (meta) acrylic-acids 3-hydroxy-1-adamanthyl, the polymerization unit of alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone, and/or the polymerization unit of a maleic anhydride can be made to exist to about 50 mol % in total in a resin.

[0027] Then, it adds to the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit and acid of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, for example. Formula (III) The polymerization unit of the acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamanthyl shown (meta), When considering as the 3 yuan or more copolymer which has the polymerization unit of the maleic anhydride shown by the polymerization unit and/or formula (V) of the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone shown by the formula (IV) Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl More than 10 mol %, acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamanthyl, The second monomer chosen from the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone and the maleic anhydride for leading to the unit of a formula (IV) by which it did not replace or the lactone ring was replaced by the alkyl More than 5 mol % the monomer which has an unstable basis for these methacrylic-acids 2-hydroxyethyl and the second monomer in 20-70-mol % and an acid in total -- 30-80-mol % -- it is advantageous to carry out copolymerization of the included monomer mixture

[0028] By making radiation, such as light and an electron ray, act on the matter itself or the resist constituent containing the matter, the matter decomposes and the acid generator which is another component generates an acid. The acid generated from an acid generator acts on the aforementioned resin, and an unstable basis is made \*\*\*\*(ed) in the acid which exists in the resin. For example, an onium salt compound, an organic halogenated compound, a sulfone compound, a sulfonate compound, etc. are included by such acid generator. Specifically, the following compounds can be mentioned.

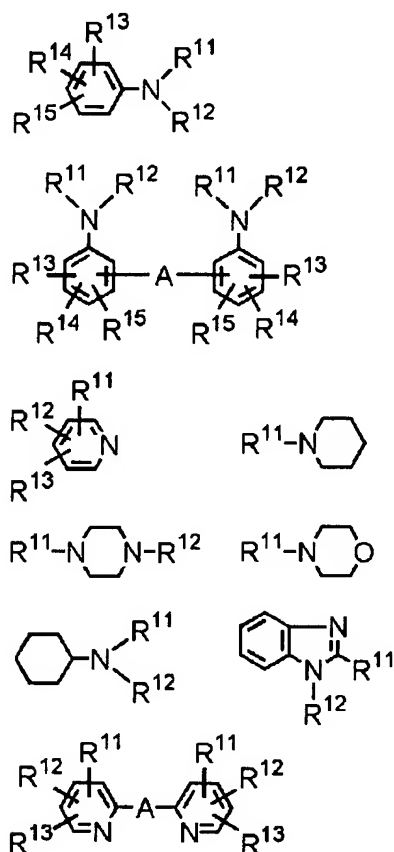
[0029] Diphenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxypheny phenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Tetrafluoroborate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluorophosphate, Screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluoroantimonate, screw (4-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, [0030] Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate, triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxypheny diphenyl

sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 2, 4, 6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Trifluoromethane sulfonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, [0031] The 2-methyl -4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, The 2-phenyl -4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-([BENZO d] [1, 3] dioxolane-5-IRU)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4, 5-trimethoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4-dimethoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(2, 4-dimethoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-pentyloxy styryl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-1,3,5-triazine, [0032] 1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-name benzoin tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylol benzoin tosylate), 1 and 2, 3-benzene Trier Tris methanesulfonate, 2, 6-dinitro benzyl P-toluene sulfonate, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate [0033] Diphenyl Disulfon, G p-tolyl Disulfon, a screw (phenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (4-chlorophenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (4-methylphenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (4-tert-buthylphenyl sulfonyl) diazomethane, a screw (2, 4-xylyl sulfonyl) diazomethane, a screw (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, diazomethane (phenyl (benzoyl) sulfonyl), [0034] N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene-2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) NAFUTARU imide, etc.

[0035] Moreover, it is known that the performance degradation by deactivation of the acid generally accompanied by the basic compound, especially the basic nitrogen-containing organic compound, for example, amines, every length after exposure by adding as a quencher in a chemistry amplification type positive-resist constituent will be improvable, and it is desirable also in this invention to blend such a basic compound. A thing as shown by each following formula as a concrete example of the basic compound used for a quencher is mentioned.

[0036]





[0037] R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, and R<sup>15</sup> express mutually the alkyl which may be independently replaced with hydrogen and the hydroxyl group, cycloalkyl, an aryl, or ARUKOKISHI among a formula, and A expresses an alkylene, a carbonyl, or IMINO. It can be the alkyl and alkoxy \*\* which are expressed with R<sup>11</sup>-R<sup>15</sup>, and about one to six carbon number here, and cycloalkyl can be about five to ten carbon number, and an aryl can be about six to ten carbon number. Moreover, the alkylene expressed with A can be about one to six carbon number, and may branch also by the straight chain.

[0038] It is desirable that the resist constituent of this invention contains a resin at 80 - 99.9 % of the weight, and contains an acid generator in 0.1 - 20% of the weight of the range on the basis of the amount of total solids. Moreover, when using the basic compound as a quencher, similarly it is desirable to contain in 0.0001 - 0.5% of the weight of the range on the basis of the amount of total solids of a resist constituent. This constituent can also carry out little content of various kinds of additives, such as a sensitizer, a dissolution retardant, other resins, a surfactant, a stabilizer, and a color, again if needed.

[0039] Usually, the resist constituent of this invention is used as resist liquid where each above-mentioned component is dissolved in a solvent, and it is applied on bases, such as a silicon wafer, according to conventional methods, such as spin coating. The solvent used here dissolves each component and has a suitable rate of drying, and after a solvent evaporates, the solvent generally used in this field can use it that what is necessary is just what gives a uniform and smooth paint film. For example, the ester like the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, an ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate, and pyruvic-acid ethyl, an acetone, a methyl isobutyl ketone, 2-heptanone and the ketones like a cyclohexanone, and the cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0040] It is applied on a base, and exposure processing for patterning is performed, and after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection machine reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developer. Although the alkali developers used here can be various kinds of alkaline solution used in this field, generally the solution of tetramethylammonium hydroxide

or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name choline) is used in many cases.

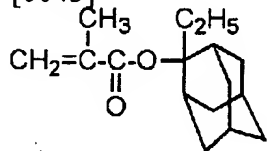
[0041]

[Example] Next, although an example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. The section in an example is weight criteria as long as there is no special mention. Moreover, weight average molecular weight is the value calculated by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

[0042] The example 1 (composition of methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl) of monomer composition

Diethylether 50g was added to 2-ADAMANTANON 31.1g, and it considered as the solution, and 200ml of diethylether solutions which contain an ethyl lithium by 1.14 mols / L concentration was dropped there, maintaining so that the temperature of this solution may not exceed 10 degrees C. 26.2g (it is 1.2-mol twice to 2-ADAMANTANON) of methacrylic acid chlorides was dropped maintaining so that 10 degrees C may not be exceeded after stirring at 0 degree C then for 2 hours. It stirred at the room temperature after the dropping end for 12 hours. Then, the mineral salt which deposited was carried out the \*\* exception, and the organic layer was washed in sodium-bicarbonate solution 5% of the weight, and it rinsed twice continuously. After condensing an organic layer, vacuum distillation was carried out and the methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl shown by the following formula was obtained.

[0043]

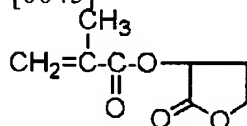


[0044] The example 2 (composition of alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone) of monomer composition

100g of alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone and 104.4g (it is 2.0-mol twice to alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone) of methacrylic acids were taught, the twice [ 3 weight ] as many methyl isobutyl ketone as alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone was added, and it considered as the solution.

Triethylamine 183.6g (it is 3.0-mol twice to alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone) was dropped there, and it stirred at the room temperature after that for about 10 hours. The organic layer was washed in sodium-bicarbonate solution 5% of the weight after filtration, and it rinsed twice continuously. The organic layer was condensed and the alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone shown by the following formula was obtained.

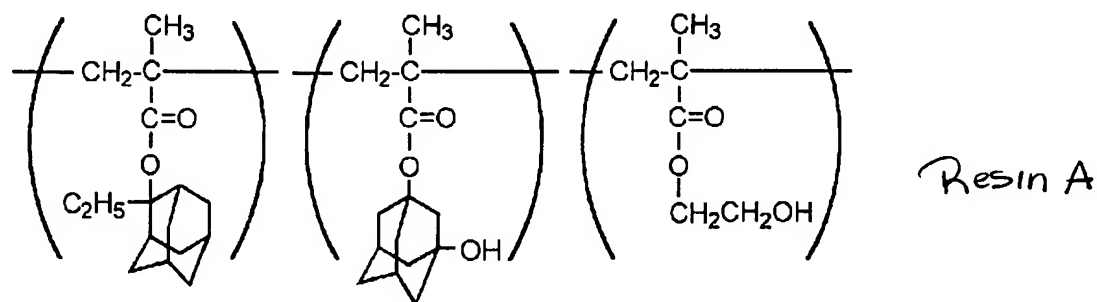
[0045]



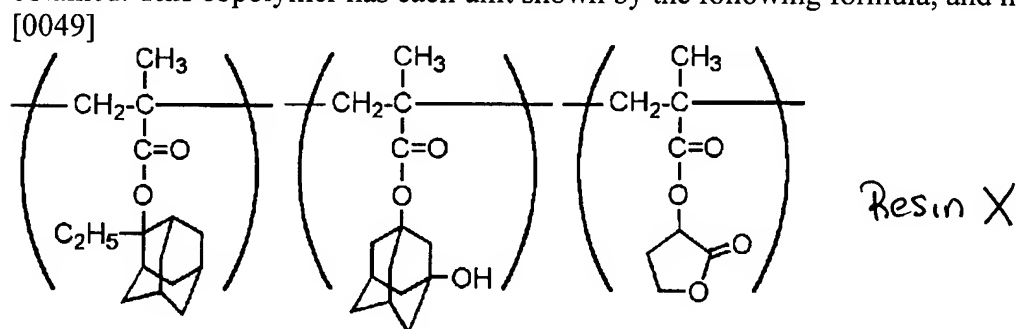
[0046] The example 1 (composition of Resin A) of resin composition

Methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, and 2-hydroxyethyl methacrylate were taught by the mole ratio (20.0g : 9.5g : 5.2g) of 5:2.5:2.5, the twice [ 2 weight ] as many methyl isobutyl ketone as all monomers was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- an azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- two-mol % -- it added and heated at 85 degrees C for about 6 hours Then, operation of having filled a lot of heptanes with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. Consequently, weight average molecular weight is abbreviation. 15,000 The copolymer was obtained. This copolymer has each unit shown by the following formula, and makes this Resin A.

[0047]



[0048] The example 2 (composition : for comparison of Resin X) of resin composition Methacrylic-acid 2-ethyl-2-adamantyl, methacrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl, and alpha-methacryloyloxy-gamma-butyrolactone were taught by the mole ratio (20.0g : 9.5g : 7.3g) of 5:2.5:2.5, the twice [ 2 weight ] as many methyl isobutyl ketone as all monomers was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- an azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- two-mol % -- it added and heated at 80 degrees C for about 8 hours Then, operation of having filled a lot of heptanes with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. Consequently, weight average molecular weight is abbreviation. The copolymer of 9,200 was obtained. This copolymer has each unit shown by the following formula, and makes this Resin X.



[0050] It mixed with each component by the composition which shows each below using the resin A obtained in an example and the examples 1 and 2 of the example resin composition of comparison, and Resin X, it filtered with the filter made of a fluororesin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0051]

Resin 10 Section acid generator: 4-methylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate 0.2 Section ("MDS-205" made from Green Chemistry)

Quencher : 2, 6-diisopropyl aniline 0.015 Section solvent : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 47.5 Section Gamma-butyrolactone 2.5 Section. [0052] The spin coat was carried out to the silicon wafer (contact angle of 50 degrees of water) processed for 20 seconds at 23 degrees C using the hexamethyldisilazane so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.5 micrometers. The prebaking after a resist liquid application is 120 degrees C and the conditions for 60 seconds, and was performed on the direct hot plate.

[0053] In this way, the ArF excimer exposure machine ["NSR-ArF" by NIKON CORP., NA=0.55] was used for the wafer in which the resist film was formed, light exposure was gradually changed to it, and the line and the space pattern were exposed. Exposure of a line and a space pattern was performed using two kinds, the reticle (mask) of a dark field pattern, and the reticle (mask) of a bright field pattern. About the reticle of a dark field pattern here All the portions of others [ section / space / of a resist pattern ] serve as a chromium side in the glass side. therefore, after exposure / development All the circumferences of a line and a space pattern are what gives the pattern which remains as a resist layer. with moreover, the reticle of a bright field pattern An outer frame uses a glass side as the base inside the frame in respect of chromium, and pattern formation of the line section of a resist pattern is carried out

in the chromium layer. therefore, after exposure / development The resist layer around a line and a space pattern is removed, and the pattern with which the resist layer of an outer frame remains in the outside further is given. After exposure performed post exposition jar BEKU (PEB) for 60 seconds at 115 degrees C on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution further 2.38% of the weight. The pattern after development was observed with the scanning electron microscope, by the following methods, effective sensitivity and resolution were investigated and the result was shown in Table 1.

[0054] Effective sensitivity: It displayed with the light exposure from which a 0.18-micrometer line and a space pattern are set to 1:1.

[0055] Resolution: It displayed with the lower limit of the line separated with the light exposure of effective sensitivity, and a space pattern.

[0056]

[Table 1]

	実効感度		解像度	
	ダーク	ブライト	ダーク	ブライト
実施例 A	16 mJ/cm <sup>2</sup>	16 mJ/cm <sup>2</sup>	0.16 μm	0.16 μm
比較例 X	19 mJ/cm <sup>2</sup>	19 mJ/cm <sup>2</sup>	0.17 μm	0.17 μm

[0057] Moreover, when the pattern after exposing and developing negatives by the above-mentioned effective sensitivity using the reticle of a bright field pattern was observed, the resist of the outer frame section remained as the pattern of a reticle, and had pasted up the example and the example of comparison, and the good adhesive property was shown. In a bad adhesive resist, the resist of this outer frame section will separate and be missing.

[0058] while the resist using Resin A does not cause development peeling by this invention and excelling in the adhesive property over a substrate as above, resolution and sensitivity are also good, and especially, sensitivity is markedly boiled compared with the example of comparison, and has become early The constituent used in the example gives the resist pattern of the performance which was excellent in exposure by the KrF excimer laser exposure machine similarly.

[0059]

[Effect of the Invention] The chemistry amplification type positive-resist constituent of this invention is excellent in the adhesive property, sensitivity, and resolution to a substrate, and many performances, such as dry etching resistance, are also good. Therefore, this constituent fits the exposure which used the KrF excimer laser, the ArF excimer laser, etc., and gives the resist pattern of a high performance by it.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the chemistry amplification type positive-resist constituent characterized by containing the resin which serves as alkali soluble after an unstable basis \*\*\*\* in the above-mentioned acid by operation of an acid, and an acid generator although it has the polymerization unit which has an unstable basis in the polymerization unit and acid of methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and is insoluble or refractory to alkali in itself.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 with which the polymerization unit which has an unstable basis in an acid contains the polymerization unit of acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamantyl.

[Claim 3] the monomer to which this resin has an unstable basis for methacrylic-acid 2-hydroxyethyl in 20-70-mol % and an acid -- 30-80-mol % -- the constituent according to claim 1 or 2 obtained by copolymerization of the included monomer mixture

[Claim 4] The constituent according to claim 1 or 2 which has the polymerization unit of the monomer as which this resin is further chosen from the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone and the maleic anhydride by which acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl and the lactone ring may be replaced by the alkyl.

[Claim 5] This resin methacrylic-acid 2-hydroxyethyl More than 10 mol %, acrylic-acid (meta) 3-hydroxy-1-adamantyl, The second monomer chosen from the alpha-(meta) AKURIRO yloxy-gamma-butyrolactone and the maleic anhydride by which the lactone ring may be replaced by the alkyl More than 5 mol % the monomer which has an unstable basis for methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and this second monomer in 20-70-mol % and an acid in total -- 30-80-mol % -- the constituent according to claim 4 obtained by copolymerization of the included monomer mixture

[Claim 6] The constituent according to claim 1 to 5 which furthermore contains amines as a quencher.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-275843

(P2000-275843A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

10/6/00

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームト (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-83605

(22) 出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 藤島 浩兄

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 基板への接着性やドライエッチング耐性に優れるとともに、感度や解像度も改良された化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により上記酸に不安定な基が解裂した後はアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提供される。この樹脂はまた、他の単位、例えば(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ラクトン環がアルキルで置換されてもよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、無水マレイン酸などのモノマーの重合単位を有してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により上記酸に不安定な基が解裂した後はアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】該樹脂が、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを20〜70モル%及び酸に不安定な基を持つモノマーを30〜80モル%含むモノマー混合物の共重合により得られる請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】該樹脂がさらに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーの重合単位を有する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項5】該樹脂が、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを10モル%以上、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれる第二モノマーを5モル%以上、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルと該第二モノマーを合計で20〜70モル%、及び酸に不安定な基を持つモノマーを30〜80モル%含むモノマー混合物の共重合により得られる請求項4記載の組成物。

【請求項6】さらにアミン類をクエンチャーとして含有する請求項1〜5のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザが有望視され、かかるArFエキシマレーザ露光用レジストが一部で実用化されつつある。

【0003】ArFエキシマレーザ露光機に用いられ

るレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】ArFエキシマレーザ露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでも、D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 387-398 (1996)に記載されるような各種の樹脂が知られている。しかしながら、従来公知の樹脂では、特にその極性が足りない場合に、現像時の接着性不足から、現像剥がれを起こしやすいという問題がある。

【0005】S. Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, 475-487 (1996)や特開平 9-73173号公報には、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化学増幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂してポジ型に作用するとともに、高いドライエッチング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。また特開平 10-274852号公報には、化学増幅型レジスト組成物を構成する樹脂として、重合単位の一部にブチロラクトン残基を有するものを用いることにより、基板への接着性が改良されることが報告されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは先に、化学増幅型ポジ型レジスト組成物の樹脂として、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位及び無水マレイン酸の重合単位を有するものを用いることにより、基板への接着性が改良されることを見出し、特願平 10-191559号として特許出願している。また別途、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を有する樹脂を用いることにより、同じく基板への接着性が改良されることを見出し、特願平 10-240143号として特許出願している。そこで、前記特開平 10-274852号公報に開示される $\gamma$ -ブチロラクトン残基を有する樹脂や、上記特願平 10-191559号又は特願平 10-240143号で開示したアダマンタン系の重合単位を有する樹脂を用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物をもとにさらに研究を重ねた結果、ある種の極性の高い重合単位を有する樹脂が、基板への接着性の改良に有効であるとともに、感度や解像度、とりわけ感度の改

良にも有効であることを見出し、本発明を完成した。

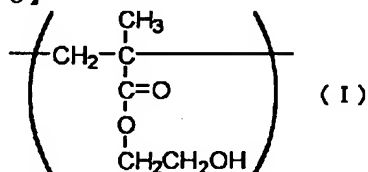
【0007】したがって本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、基板への接着性やドライエッチング耐性に優れるとともに、感度や解像度も改良されたものを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により上記酸に不安定な基が解裂した後はアルカリ可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0009】ここでいうメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位とは、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルにおけるメタクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、具体的には下式(I)で示されるものである。

【0010】



【0011】

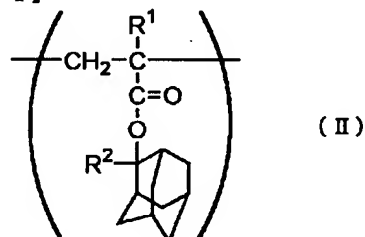
【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物を構成する樹脂は、前記式(I)で示されるメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位を有し、この単位は、極性置換基である水酸基の存在により、基板との接着性を確保し、またレジストの解像度の向上やドライエッチング耐性の向上に寄与する。

【0012】メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを一つのモノマーとして重合を行うことにより、前記式(I)で示されるメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位を有する樹脂が得られるが、本発明で特定する樹脂は、この重合単位とともに、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は一般に、それ自体ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明における酸に不安定な基も、このように従来から知られている各種のものであることができる。酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステ

ル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでよい。

【0013】これらの酸に不安定な基を持つ重合単位の中なかでも、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位との組合せでは、アクリル酸又はメタクリル酸の脂環式エステル、特に(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位が有利である。この重合単位は、アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル又はメタクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルにおける(メタ)アクリル酸部分の二重結合が開いて形成されるものであり、具体的には下式(II)で表すことができる。

【0014】



【0015】式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルを表し、R<sup>2</sup>はアルキルを表す。

【0016】式(II)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位はまた、レジストのドライエッチング耐性の向上や解像度の向上にも寄与することから、有利に採用される。式(II)中、R<sup>2</sup>で表されるアルキルは、例えば炭素数1~6程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合は分岐していてもよい。具体的なR<sup>2</sup>としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルなどが挙げられる。なかでも、R<sup>2</sup>がメチル又はエチルであるものは、レジストと基板との接着性や解像度の向上にとって有利であり、特にエチルであるものが有利である。式(II)の単位へ導くための(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは通常、2-ア

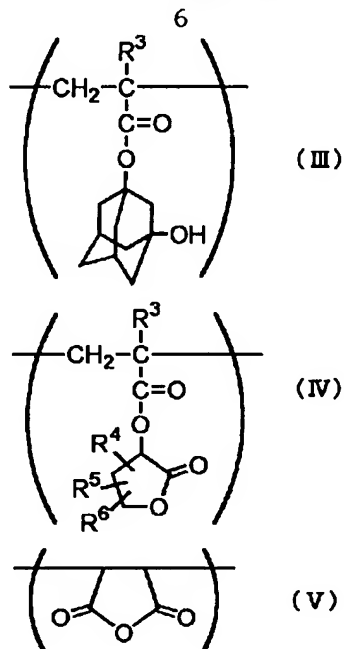


ルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0017】本発明で用いるメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有する樹脂は、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルと酸に不安定な基を持つモノマーとを必須のモノマーとして共重合を行うことにより、製造できる。酸に不安定な基を持つ重合単位が前記式(II)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位である場合は、酸に不安定な基を持つモノマーとして、アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル又はメタクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを用いればよい。

【0018】またこの樹脂は、必要に応じて他の重合単位を有することもできる。例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位や、ラクトン環がアルキルで置換されていてよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、無水マレイン酸の重合単位などを存在させるのが有効である。ここでいう(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とは、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル又はメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルにおける(メタ)アクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、ラクトン環がアルキルで置換されていてよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位とは、無置換の又はラクトン環がアルキルで置換された $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンにおける(メタ)アクリル酸部分の二重結合が開いて形成される単位を意味し、無水マレイン酸の重合単位とは、無水マレイン酸の二重結合が開いて形成される単位を意味し、それぞれ下式(III)~(V)で表すことができる。

【0019】



【0020】式(III)及び(IV)中、 $R^3$ は水素又はメチルを表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は互いに独立に、水素又はアルキルを表す。

【0021】式(III)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上することから、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位との組合せで、レジストの基板への接着性向上に、一層有効に寄与する。さらに、式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位は、レジストの解像度の向上にも寄与する。

【0022】式(IV)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ、水素又はアルキルであり、このアルキルは炭素数1~6程度であることができ、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるアルキルの具体的な例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが挙げられる。式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0023】メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合

単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、式(II)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位を存在させる場合は、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル及び酸に不安定な基を持つモノマー(例えば、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル)とともに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び/又は無水マレイン酸を共重合させればよい。また、これら式(III)、式(IV)及び/又は式(V)の重合単位とともに、あるいはこれらとは別に、本発明の効果を損わない範囲で、他の重合単位、例えば、遊離のカルボン酸基を有する重合単位などを含有することもできる。

【0024】本発明で用いる樹脂は、バターニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を30~80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基を持つ重合単位の少なくとも一部として、式(II)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を採用する場合は、この(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位は、樹脂全体のうち20モル%以上とするのが有利である。

【0025】メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位は、樹脂中に10モル%以上、70モル%以下の範囲で存在するのが好ましく、さらには20モル%以上、また50モル%以下存在するのがより好ましい。したがって、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位と酸に不安定な基を持つ重合単位との二元系樹脂とする場合は、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを20~70モル%の範囲で、また酸に不安定な基を持つモノマーを30~80モル%の範囲で用い、両者を共重合させるのが有利である。

【0026】一方、式(III)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位を存在させる場合は、それらの合計が樹脂中で5モル%以上、特に10モル%以上となるようにするのが好ましい。これら(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は無水マレイン酸の重合単位は、樹脂中に合計で50モル%程度まで存在させることができる。

【0027】そこで例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位

に加えて、式(III)で示される(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、式(IV)で示される $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位及び/又は式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位を有する三元以上の共重合体とする場合は、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを10モル%以上、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、式(IV)の単位に導くための無置換の又はラクトン環がアルキルで置換された $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれる第二モノマーを5モル%以上、これらメタクリル酸2-ヒドロキシエチルと第二モノマーを合計で20~70モル%、そして酸に不安定な基を持つモノマーを30~80モル%含むモノマー混合物を共重合させるのが有利である。

【0028】もう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸に不安定な基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0029】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0030】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサ

10

20

30

40

50

フルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0031】2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1,3]ジオキソラン-5-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4,5-トリメトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-ジメトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジメトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、

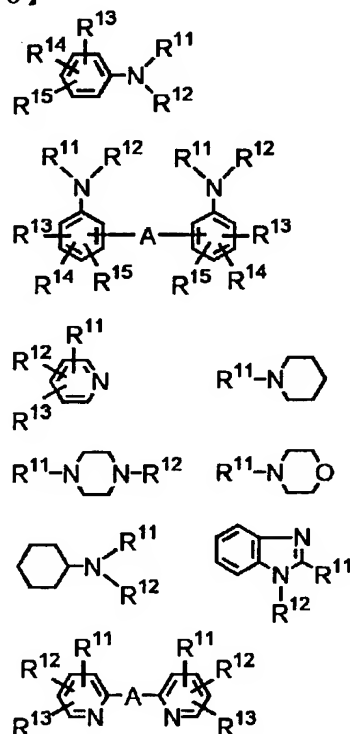
【0032】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート)、1,2,3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2,6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

【0033】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0034】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0035】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0036】



【0037】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11}$ ～ $R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0038】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%、そして酸発生剤を0.1～20重量%の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.0001～0.5重量%の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0039】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後、均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げるができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0040】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0041】

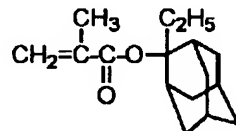
【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0042】モノマー合成例1(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの合成)

2-アダマンタノン31.1gにジエチルエーテル50gを加えて溶液とし、この溶液の温度が10℃を越えないように維持しながら、そこにエチルリチウムを1.14モル/L濃度で含むジエチルエーテル溶液200mlを

滴下した。そのまま0℃で2時間攪拌した後、10℃を越えないように維持しながらメタクリル酸クロリド26.2g(2-アダマンタノンに対して1.2モル倍)を滴下した。滴下終了後、室温で12時間攪拌した。その後、析出した無機塩を濾別し、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを得た。

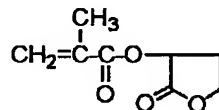
【0043】



【0044】モノマー合成例2(α-メタクリロイロキシγ-ブチロラクトンの合成)

α-ブロモ-γ-ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α-ブロモ-γ-ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-ブロモ-γ-ブチロラクトンの3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α-ブロモ-γ-ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮して、次式で示されるα-メタクリロイロキシγ-ブチロラクトンを得た。

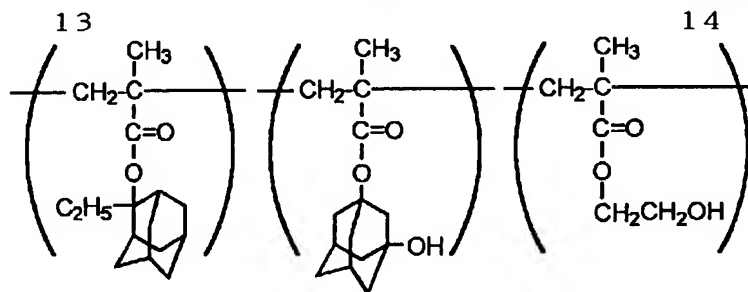
【0045】



【0046】樹脂合成例1(樹脂Aの合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートを5:2.5:2.5のモル比(20.0g:9.5g:5.2g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約6時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約15,000の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂Aとする。

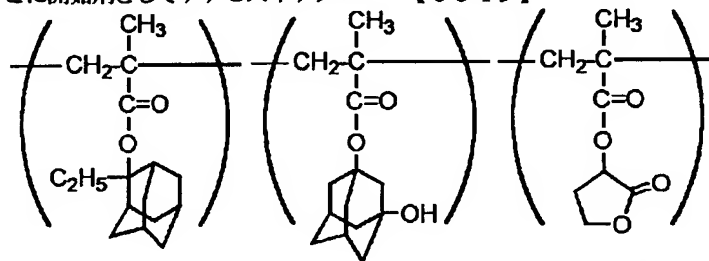
【0047】



**【0048】樹脂合成例2（樹脂Xの合成：比較用）**  
メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを、5：2.5：2.5のモル比（20.0g：9.5g：7.3g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブ

\* チロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体は、次式で示される各単位を有するものであり、これを樹脂Xとする。

【0049】



【0050】実施例及び比較例

樹脂合成例1及び2で得た樹脂A及び樹脂Xを用い、それぞれを以下に示す組成で各成分と混合し、さらに孔径※

※0.2  $\mu\text{m}$  のフッ素樹脂製フィルターでろ過してレジスト液を調製した。

【0051】

樹脂	10 部
酸発生剤： 4-メチルフェニルフェニルホウム トリアゾロメタンホウレート (みどり化学(株)製の“MDS-205”)	0.2 部
クエンチャー： 2,6-ジイソプロピルアニリン	0.015 部
溶剤： アロピレングリコールモノメチルエーテルアセート	47.5 部
アブヒレ剤	2.5 部

【0052】ヘキサメチルジシラザンを用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハー（水の接触角50°）に、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.5μmとなるようスピコートした。レジスト液塗布後のプリベークは、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。

【0053】こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマ露光機〔株〕ニコン製の“NSR-ArF”、NA=0.55を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。ラインアンドスペースパターンの露光は、ダークフィールドパターンのレチクル（マスク）とブライトフィールドパターンのレチクル（マスク）の2種類を用いて行った。ここでいうダークフィールドパターンのレチクルとは、レジストパターンのスペース部だけがガラス面で、他の部分がすべてクロム面となっており、したがって露光・現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲がすべてレジスト層として残るパターンを与えるものであり、またブ★50

★ライトフィールドパターン<sup>①</sup>のレチクルとは、外枠がクロム面で、その枠の内側にガラス面をベースとしてレジストパターン<sup>②</sup>のライン部がクロム層でパターン形成されており、したがって露光・現像後は、ラインアンドスペースパターン<sup>③</sup>の周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンを与えるものである。露光後は、ホットプレート上ににて115℃で60秒間のポストエキスポージャーバーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で、実効感度及び解像度を調べて、その結果を表1に示した。

【0054】実効感度： 0.18 $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

【0055】解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0056】

【表1】

樹脂	実効感度		解像度	
	ダーク	ブライト	ダーク	ブライト
実施例 A	16 mJ/cm <sup>2</sup>	16 mJ/cm <sup>2</sup>	0.16 μm	0.16 μm
比較例 X	19 mJ/cm <sup>2</sup>	19 mJ/cm <sup>2</sup>	0.17 μm	0.17 μm

【0057】また、ブライトフィールドパターン<sup>10</sup>のレチクルを用いて上記の実効感度で露光し、現像した後のパターンを観察したところ、実施例、比較例とも、外枠部のレジストがレチクルのパターンどおりに残って接着しており、良好な接着性を示していた。接着性の悪いレジストでは、この外枠部のレジストが剥がれて欠けた状態になる。

【0058】以上のとおり、本発明により樹脂Aを用いたレジストは、現像剥がれを起こすことがなく、基板に対する接着性に優れるとともに、解像度及び感度も良好であり、特に感度は、比較例に比べて格段に早くなっている。実施例で用いた組成物は、KrFエキシマレーザー露光機による露光でも、同様に優れた性能のレジストパターンを与える。

## 【0059】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、基板への接着性、感度及び解像度に優れており、またドライエッチング耐性などの諸性能も良好である。したがってこの組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 荒木 香  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BG00  
CB14 CB41 CB52 CC20